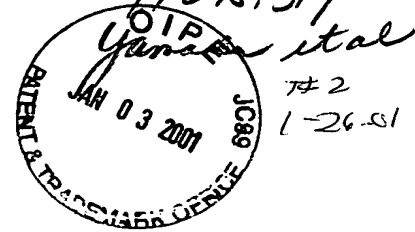


日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2000年 1月14日

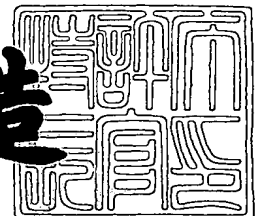
出 願 番 号  
Application Number: 特願2000-006809

出 願 人  
Applicant (s): 株式会社ブリヂストン

2000年11月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3096731

【書類名】 特許願

【整理番号】 BRP-99196

【提出日】 平成12年 1月14日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B60C 1/00

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5 - 2 1 8

    【氏名】 中村 祐一郎

【特許出願人】

    【識別番号】 000005278

    【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【代理人】

    【識別番号】 100079049

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 中島 淳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100084995

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 加藤 和詳

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100085279

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 西元 勝一

    【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

    【識別番号】 100099025

    【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705796

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 空気入りタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 対のビード部、該ビード部にトロイド状をなして連なるカーカス、該カーカスのクラウン部をたが締めするベルト及びトレッドを有してなり、該トレッドが、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも 1 種からなるゴム成分と、ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が  $140 \sim 200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  であり、凝集体の重量平均径 ( $D_w$ ) と数平均径 ( $D_n$ ) との比 ( $D_w / D_n$ ) が  $1.80 \sim 2.40$  であり、かつ比着色力 ( $T_{int}$ ) が、 $T_{int} \geq 0.100 \times \text{窒素吸着比表面積} (N_2SA) + 93$  であるカーボンブラックと、ヒドラジド系化合物と、を含有するゴム組成物で形成されたことを特徴とする空気入りタイヤ。

【請求項 2】 ゴム組成物が、ヒドラジド系化合物をゴム成分 100 重量部に対し、 $0.5 \sim 2$  重量部含有する請求項 1 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 3】 カーボンブラックにおける、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が  $100 \sim 180 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) とヨウ素吸着比表面積 ( $IA$ ) との比 ( $N_2SA / IA$ ) が  $0.70 \sim 1.00$  である請求項 1 又は 2 に記載の空気入りタイヤ。

【請求項 4】 カーボンブラックの凝集体の半値幅 ( $\Delta D_{50}$ ) と最頻値 ( $D_{st}$ ) との比 ( $\Delta D_{50} / D_{st}$ ) が  $1.05 \sim 2.50$  である請求項 1 から 3 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 5】 カーボンブラックにおける、ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が  $140 \sim 180 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  であり、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が  $100 \sim 170 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) とヨウ素吸着比表面積 ( $IA$ ) との比 ( $N_2SA / IA$ ) が  $0.80 \sim 1.00$  である請求項 1 から 4 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 6】 カーボンブラックを、ゴム成分 100 重量部に対し、 $40 \sim 55$  重量部含有する請求項 1 から 5 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 7】 天然ゴムとジエン系合成ゴムとの重量比 (天然ゴム / ジエン

系合成ゴム) が、1 0 0 / 0 ~ 5 0 / 5 0 である請求項 1 から 6 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【請求項 8】 ヒドラジド系化合物が、3-ヒドロキシ-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジドである請求項 1 から 7 のいずれかに記載の空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、耐摩耗性を損なうことなく、低発熱性（低燃費性）と耐テアー性とを向上させた空気入りタイヤに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

空気入りタイヤのトレッドにおいては、互いに背反する特性である耐摩耗性と低発熱性（低燃費性）とを両立させることが望まれる。従来においては、トレッドに用いるゴム組成物の低発熱性を向上させる目的で、カーボンブラックの充填量を減らすことが行われてきたが、この場合、耐摩耗性が低下してしまうという問題があった。一方、トレッドに用いるゴム組成物の耐摩耗性を向上させる目的で、ジブチルフタレート（DBP）吸油量の高いカーボンブラックを添加することが行われてきたが、この場合、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が高すぎても耐摩耗性が悪化してしまうという問題があり、また、低発熱性を十分に向上させることができないという問題があった。他方、耐摩耗性を向上させることができた場合には、タイヤが長寿命化するものの、該タイヤにおいては、ゴム組成物が完全に摩耗する前にテアー（tear）等が発生してしまい、最後まで使用することができないという問題がある。

したがって、耐摩耗性を損なうことなく、低発熱性（低燃費性）と耐テアー性とを向上させたゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤは、未だ提供されていないのが現状である。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記従来における諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、耐摩耗性を損なうことなく、低発熱性（低燃費性）と耐テアー性を向上させた空気入りタイヤを提供することを目的とする。

## 【 0 0 0 4 】

ゴム組成物の特性は、その中に含まれるゴム成分とカーボンプラックとの物理的結合、化学的結合等の相互作用により大きく影響を受ける。このカーボンプラックは、ゴム組成物中においては、凝集体（アグリゲート）として分散し、存在している。本発明者は、ゴム組成物中において、カーボンプラックの分散状態を特定の形態に制御することにより、互いに背反する耐摩耗性と低発熱性（低燃費性）とを両立し、これらをバランス良く向上させ得ることを見出した。更に、ヒドラジド系化合物を前記ゴム組成物中に添加すると、耐テアー性をも向上させることができることを見出した。

## 【 0 0 0 5 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明は、かかる知見に基くものであり、前記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

< 1 > 1 対のビード部、該ビード部にトロイド状をなして連なるカーカス、該カーカスのクラウン部をたが締めするベルト及びトレッドを有してなり、該トレッドが、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも 1 種からなるゴム成分と、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が  $140 \sim 200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$  であり、凝集体の重量平均径（ $D_w$ ）と数平均径（ $D_n$ ）との比（ $D_w / D_n$ ）が  $1.80 \sim 2.40$  であり、かつ比着色力（ $T_{int}$ ）が、 $T_{int} \geq 0.100 \times \text{窒素吸着比表面積} (N_2SA) + 93$  であるカーボンプラックと、ヒドラジド系化合物と、を含有するゴム組成物で形成されたことを特徴とする空気入りタイヤである。

< 2 > ゴム組成物が、ヒドラジド系化合物をゴム成分 100 重量部に対し、0.5～2 重量部含有する前記< 1 >に記載の空気入りタイヤである。

< 3 > カーボンプラックにおける、窒素吸着比表面積（ $N_2SA$ ）が  $100 \sim 180 \text{ m}^2 / \text{g}$  であり、窒素吸着比表面積（ $N_2SA$ ）とヨウ素吸着比表面積（

I A) との比 ( $N_2SA / IA$ ) が 0.70 ~ 1.00 である前記<1>又は<2>に記載の空気入りタイヤである。

<4> カーボンブラックの凝集体の半値幅 ( $\Delta D_{50}$ ) と最頻値 ( $D_{st}$ ) との比 ( $\Delta D_{50} / D_{st}$ ) が 1.05 ~ 2.50 である前記<1>から<3>のいずれかに記載の空気入りタイヤである。

<5> カーボンブラックにおける、ジブチルフタレート (DBP) 吸油量が 140 ~ 180 ml / 100 g であり、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) が 100 ~ 170 m<sup>2</sup> / g であり、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) とヨウ素吸着比表面積 (IA) との比 ( $N_2SA / IA$ ) が 0.80 ~ 1.00 である前記<1>から<4>のいずれかに記載の空気入りタイヤである。

<6> カーボンブラックを、ゴム成分 100 重量部に対し、40 ~ 55 重量部含有する前記<1>から<5>のいずれかに記載の空気入りタイヤである。

<7> 天然ゴムとジエン系合成ゴムとの重量比 (天然ゴム / ジエン系合成ゴム) が、100 / 0 ~ 50 / 50 である前記<1>から<6>のいずれかに記載の空気入りタイヤである。

<8> ヒドラジド系化合物が、3-ヒドロキシ-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジドである前記<1>から<7>のいずれかに記載の空気入りタイヤである。

#### 【0006】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の空気入りタイヤについて説明する。

本発明の空気入りタイヤは、少なくともトレッドを有してなり、該トレッドが、後述するゴム組成物で形成されている限り、特に制限はなく、目的に応じてその形状、構造、大きさ等について適宜選択することができる。

#### 【0007】

本発明の空気入りタイヤの一例としては、1対のビード部、該ビード部にトロイド状をなして連なるカーカス、該カーカスのクラウン部をたが締めするベルト及びトレッドを有してなる空気入りタイヤが挙げられる。

本発明の空気入りタイヤは、ラジアル構造を有していてもよいし、バイアス構

造を有していてもよい。

【 0 0 0 8 】

前記トレッドは、一般に、直接路面に接地する上層のキャップ部と、このキャップ部の空気入りタイヤの内側に隣接して配置される下層のベース部とから構成されており、いわゆるキャップ・ベース構造を有する。

本発明においては、前記キャップ部が前記ゴム組成物で形成されていてもよいし、前記ベース部が前記ゴム組成物で形成されていてもよいし、前記キャップ部及び前記ベース部のいずれもが前記ゴム組成物で形成されていてもよい。

【 0 0 0 9 】

前記トレッドは、上述の通り、ゴム組成物で形成されるが、該ゴム組成物は、ゴム成分と、カーボンブラックと、ヒドラジド系化合物と、を含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含む。

【 0 0 1 0 】

ーゴム成分ー

前記ゴム成分は、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも1種を含み、更に必要に応じて適宜選択したその他の成分を含む。

【 0 0 1 1 】

前記ジエン系合成ゴムとしては、特に制限はなく、公知のものの中から目的に応じて適宜選択することができ、例えば、スチレンーブタジエン共重合体、スチレンーイソプレン共重合体、ポリイソプレン、ポリブタジエンなどが挙げられる。これらは1種単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

これらのジエン系合成ゴムの中でも、ガラス転移温度が低い点でシスー1，4ーポリブタジエンが好ましく、シス含有率が90%以上のものが特に好ましい。

【 0 0 1 2 】

本発明においては、低発熱性と耐摩耗性とを両立することができる点で、前記天然ゴムと前記ジエン系合成ゴムとを併用するのが好ましい。この場合、前記天然ゴムとジエン系合成ゴムとの重量比（天然ゴム／ジエン系合成ゴム）としては、100／0～50／50が好ましい。なお、前記天然ゴムの前記ジエン系合成ゴムに対する重量比が50未満であると、該ゴム組成物の破壊物性が低下し、該



ゴム組成物をトレッドに用いた空気入りタイヤの耐久性が劣化することがある。

【 0 0 1 3 】

ーカーボンブラッカー

本発明においては、前記カーボンブラックとして、ジブチルフタレート（DBP）吸油量、凝集体の重量平均径（ $D_w$ ）と数平均径（ $D_n$ ）との比（ $D_w/D_n$ ）、及び、比着色力（ $T_{int}$ ）が以下のものを使用する。

【 0 0 1 4 】

前記ジブチルフタレート（DBP）吸油量（以下「DBP吸油量」と称することがある。）としては、 $140 \sim 200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ であることが必要であり、 $140 \sim 180 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ が好ましい。

また、本発明においては、前記DBP吸油量として、前記数値範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述の実施例で採用した該DBP吸油量のいずれの値を下限とし、前記数値範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述の実施例で採用した該DBP吸油量のいずれの値を上限とする数値範囲も好ましい。

【 0 0 1 5 】

前記DBP吸油量が、 $140 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ 未満であると、耐摩耗性が十分に確保できず、 $200 \text{ ml} / 100 \text{ g}$ を超えると、加工性や伸び特性に劣り、ゴムとしての一般的性質が悪化することがあり、また、低発熱性を十分に確保することができない。

【 0 0 1 6 】

なお、前記DBP吸油量は、JIS K 6 2 2 1（1982）6. 1. 2. A法に従って測定した値であり、カーボンブラック100gあたりに吸収されるジブチルフタレートの量（ml）を意味する。

【 0 0 1 7 】

前記凝集体の重量平均径（ $D_w$ ）と数平均径（ $D_n$ ）との比（ $D_w/D_n$ ）としては、 $1.80 \sim 2.40$ であることが必要であり、 $1.80 \sim 2.30$ が好ましい。

また、本発明においては、前記比（ $D_w/D_n$ ）として、前記数値範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述の実施例で採用した該比（ $D_w/D_n$ ）の

いずれの値を下限とし、前記数値範囲のいずれかの下限値若しくは上限値又は後述の実施例で採用した該比 ( $D_w/D_n$ ) のいずれの値を上限とする数値範囲も好ましい。

## 【 0 0 1 8 】

前記比 ( $D_w/D_n$ ) が、1. 8 0 未満であると、低発熱性を十分に確保することができないことがあり、2. 4 0 を超えると、耐摩耗性が悪化することがある。

## 【 0 0 1 9 】

なお、ここで「凝集体」は、ゴム組成物中に分布する該カーボンプラックの二次粒子を意味する。前記重量平均径 ( $D_w$ ) 及び数平均径 ( $D_n$ ) は、公知の測定装置、例えば、Disc Centrifuge Photosedimentometer (DCP) (DCP Brook Haven社製、BI-DCP) を使用して測定することができる。

## 【 0 0 2 0 】

前記比着色力 ( $T_{int}$ ) としては、 $T_{int} \geq 0.100 \times \text{窒素吸着比表面積} (N_2SA) + 93$  であることが必要である。

前記比着色力 ( $T_{int}$ ) が、上記不等式を満たさないと補強性が低下してしまい、一方、上記不等式を満たすと耐摩耗性の点で有利である。

なお、前記比着色力 ( $T_{int}$ ) は、JIS 6221-1982 A法に準拠した方法により測定することができる。

## 【 0 0 2 1 】

本発明において使用するカーボンプラックは、前記DBP吸油量、前記比 ( $D_w/D_n$ ) 及び前記比着色力 ( $T_{int}$ ) が前記数値範囲内にあることの外には、特に制限はないが、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ )、窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) とヨウ素吸着比表面積 ( $IA$ ) との比 ( $N_2SA/IA$ )、凝集体の半値幅 ( $\Delta D_{50}$ ) と最頻値 ( $D_{st}$ ) との比 ( $\Delta D_{50}/D_{st}$ ) 等が以下のものを好適に使用することができる。

## 【 0 0 2 2 】

前記窒素吸着比表面積 ( $N_2SA$ ) としては、 $100 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$  が好まし

く、 $100 \sim 170 \text{ m}^2/\text{g}$  がより好ましく、 $100 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$  が特に好ましい。

前記窒素吸着比表面積 ( $\text{N}_2\text{SA}$ ) が、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$  未満であると、ゴム組成物の耐摩耗性が十分でないことがあり、 $180 \text{ m}^2/\text{g}$  を超えても、カーボンブラックのゴム組成物中での分散性が低下し、逆にゴム組成物の耐摩耗性が低下することがあり、一方、前記数値範囲内にあると、ゴム組成物の耐摩耗性を十分に向上させることができる点で有利である。

なお、前記窒素吸着比表面積 ( $\text{N}_2\text{SA}$ ) は、ASTM D3037-88に規定されており、単位重量当たりの窒素吸着比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を意味する。

#### 【0023】

前記窒素吸着比表面積 ( $\text{N}_2\text{SA}$ ) とヨウ素吸着比表面積 ( $\text{IA}$ ) との比 ( $\text{N}_2\text{SA}/\text{IA}$ ) としては、 $0.70 \sim 1.00$  が好ましく、 $0.80 \sim 1.00$  がより好ましい。

前記比 ( $\text{N}_2\text{SA}/\text{IA}$ ) が、 $0.70$  未満であると、低発熱性を十分に確保することができないことがあり、 $1.00$  を超えると、耐摩耗性が悪化することがあり、一方、前記数値範囲内であると、耐摩耗性と低発熱性とを両立することができる点で有利である。

なお、前記ヨウ素吸着比表面積 ( $\text{IA}$ ) は、JIS K6221-1982に規定されており、単位重量当たりのヨウ素吸着比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) を意味する。

#### 【0024】

前記凝集体の半値幅 ( $\Delta D_{50}$ ) と最頻値 ( $D_{st}$ ) との比 ( $\Delta D_{50}/D_{st}$ ) としては、 $1.05 \sim 2.50$  が好ましく、 $1.10 \sim 2.30$  がより好ましい。

前記比 ( $\Delta D_{50}/D_{st}$ ) が、 $1.05$  未満であると、低発熱性が十分でないことがあり、 $2.50$  を超えると、耐摩耗性が悪化することがあり、一方、前記数値範囲内にあると、ゴム組成物の低発熱性を低下させることなく、耐摩耗性を向上させることができ、互いに背反する耐摩耗性と低発熱性とを両立することができる点で有利である。

## 【0025】

なお、ここで、「凝集体」は、カーボンブラックを遠心沈降分析する際の二次粒子を意味し、「最頻値 ( $D_{st}$ )」は、遠心沈降分析により測定したカーボンブラックの凝集体 (アグリゲート) 特性で、ストークス相当径の分布曲線のモード径、即ち最多頻度値 ( $D_{st}$ ) を意味し、「半値幅 ( $\Delta D_{50}$ )」は、最多頻度値 ( $D_{st}$ ) に対する分布曲線の半値幅 ( $\Delta D_{50}$ ) を意味する。

## 【0026】

これらは、例えば、Disc Centrifuge Photosedimentmeter (DCP: Brook Haven社製、BI-DCP) を使用して、以下のようにして測定することができる。

即ち、若干の界面活性剤を加えた20容量%のエタノール水溶液中に、50 mg/lとなるようにカーボンブラックを加え、超音波処理を施して完全に分散させる。沈降液 (スピン液) として蒸留水10 ml、バッファー液 (20容量%のエタノール水溶液) 1 ml を順次注加した回転ディスクの回転数を8000 rpmとし、上記のカーボンブラック分散液0.5 ml を注射器を用いて注加して一斉に遠心沈降を開始させ、光電沈降法により、凝集体分布曲線を作成した。

## 【0027】

以上の測定操作を加味して更に詳しく述べると、「最頻値 ( $D_{st}$ )」は、該測定操作によって得られる凝集体 (アグリゲート) のストークス相当径の曲線において、最多頻度 (実際には、光学的測定を行っているので最大吸光度である) を与えるストークス相当径をモード径 ( $D_{st}$ ) と定義し、カーボンブラック凝集体 (アグリゲート) の平均的大きさと考えるものである。

また、「半値幅 ( $\Delta D_{50}$ )」は、前記モード径 ( $D_{st}$ ) の50%頻度が得られる大小2つのストークス相当径の差の絶対値を凝集体 (アグリゲート) 半値幅 ( $\Delta D_{50}$ ) (nm) とするものである。即ち、前記モード径 ( $D_{st}$ ) の1/2となる大小2点の差を ( $\Delta D_{50}$ ) (nm) とするものである。

## 【0028】

前記カーボンブラックとしては、上記諸条件を満足するHAF級~SAF級のものを好適に使用することができる。前記カーボンブラックがHAF級以上のもの

のであると、ゴム組成物の耐摩耗性を十分に向上させることができる点で有利である。

#### 【 0 0 2 9 】

前記カーボンブラックとしては、例えば、特開平 4 - 2 6 4 1 6 5 号公報の図 1 に示されるようなカーボンブラック製造炉を用いて製造することができる。即ち、可燃性流体導入室（内径 4 5 0 m m、長さ 4 0 0 m m）に内部に炉頭部外周から導入される酸素含有ガスを整流する整流板を有する酸素含有ガス導入用円筒（内径 2 5 0 m m、長さ 3 0 0 m m）とその中心軸に燃料導入装置を備え、前記円筒の加硫側は次第に収れんする収れん室（上流端内径 3 7 0 m m、下流端径 8 0 m m、収れん角度 5 . 3 度）となり、かつ収れん室の下流側には、4 つの原料油噴霧器を同一平面上に備えた 4 つの別個の平面を形成する原料油噴霧集合装置が設置された原料湯導入室を有し、この下流側には反応室及び反応停止用急冷水圧入噴霧装置を備えた反応継続兼冷却室（内径 1 4 0 m m、長さ 2 0 0 0 m m）からなる、全体が耐火物で覆われた製造炉を用いて製造することができる。

#### 【 0 0 3 0 】

前記カーボンブラックは、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

#### 【 0 0 3 1 】

前記カーボンブラックのゴム組成物における含有量としては、前記ゴム成分 1 0 0 重量部に対し、4 0 ~ 5 5 重量部が好ましい。

また、本発明においては、前記含有量として、前記数値範囲のいずれかの上限値若しくは下限値又は後述の実施例において採用したいずれかの含有量の値を下限とし、前記数値範囲のいずれかの上限値若しくは下限値又は後述の実施例において採用したいずれかの含有量の値を上限とする数値範囲も好ましい。

#### 【 0 0 3 2 】

前記カーボンブラックの含有量が、4 0 重量部未満であると、補強効果が十分でなく、該ゴム組成物の耐摩耗性が十分に確保できず、また強度等の一般的特性も十分でないことがあり、5 5 重量部を超えると、ゴム組成物が硬くなり過ぎ、却って耐摩耗性が低下し、また低発熱性も十分でないことがある。

## 【 0 0 3 3 】

## ーヒドラジド系化合物ー

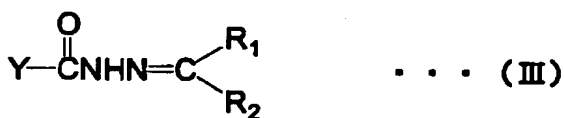
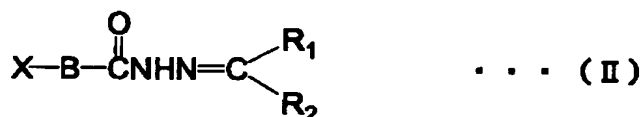
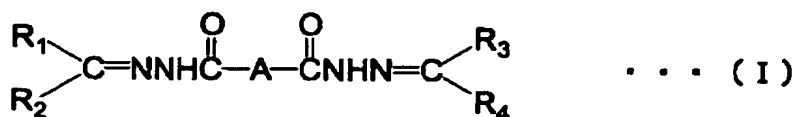
本発明における前記ヒドラジド系化合物は、前記ゴム成分の反応性を低下させかつ前記カーボンプラックの反応性を維持向上させ、前記ゴム組成物の低発熱性を良好に維持しながら粘度増加を抑制する機能を有する。

## 【 0 0 3 4 】

前記ヒドラジド系化合物としては、前記機能を有している限り特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、下記式 (I) ~ (III) で表されるヒドラジド化合物が好ましい。

## 【 0 0 3 5 】

## 【化 1】



## 【 0 0 3 6 】

前記式 (I) ~ (III) において、Aは、2価の芳香族環基（オルト、メタ、パラ）、ヒダントイン環基、又は、炭素数0~18の飽和若しくは不飽和の直鎖状炭化水素基（エチレン基、テトラメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、オクタデカメチレン基、7,11-オクタデカジエニレン基等）を表す。Bは、芳香族基（フェニル基、ナフチル基等）を表す。Xは、ヒドロキシ基又はアミノ基を表す。Yは、ピリジル基又はヒドラジノ基を表す。R<sub>1</sub>~R<sub>4</sub>は、水素、及び炭素数1~18のアルキル基、シクロアルキル基、芳香族環（オルト、メタ

、パラ)であり、それぞれ互いに同じであってもよいし、異なってもよい。

【0037】

前記式(I)で表されるヒドラジド化合物としては、例えば、イソフタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ヒドラジドの誘導体であるイソフタル酸ジ(1-メチルエチリデン)ヒドラジド、アジピン酸ジ(1-メチルエチリデン)ヒドラジド、イソフタル酸ジ(1-メチルプロピリデン)ヒドラジド、アジピン酸ジ(1-メチルプロピリデン)ヒドラジド、イソフタル酸ジ(1,3-ジメチルプロピリデン)ヒドラジド、アジピン酸ジ(1,3-ジメチルプロピリデン)ヒドラジド、イソフタル酸ジ(1-フェニルエチリデン)ヒドラジド、アジピン酸ジ(1-フェニルエチリデン)ヒドラジド、などが挙げられる。

また、これらの外、例えば、テレフタル酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、イコサノイックジカルボン酸ジヒドラジドなどの誘導体も挙げられる。

これらの中でも、低発熱性の向上効果に優れ、かつムーニー粘度値上昇の顕著である結果、低発熱性を維持しながらムーニー粘度値を低減させることができる点で、イソフタル酸ジヒドラジドの誘導体が好ましい。

【0038】

前記式(II)で表されるヒドラジド化合物としては、例えば、2-ナフトエ酸-3-ヒドロキシ(1-メチルエチリデン)ヒドラジド、2-ナフトエ酸-3-ヒドロキシ(1-メチルプロピリデン)ヒドラジド、2-ナフトエ酸-3-ヒドロキシ(1,3-ジメチルプロピリデン)ヒドラジド、2-ナフトエ酸-3-ヒドロキシ(1-フェニルエチリデン)ヒドラジド等の2-ナフトエ酸-3-ヒドロキシヒドラジドの誘導体の外、サリチル酸ヒドラジド、4-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、アントラニル酸ヒドラジド、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジドの各誘導体が挙げられる。

これらの中でも、2-ナフトエ酸-3-ヒドロキシヒドラジドの誘導体は、高い低発熱性を維持しながら、ムーニー粘度値を低く抑えることができる点で好ましく、その効果が顕著な点で3-ヒドロキシ-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジドが特に好ましい。

## 【 0 0 3 9 】

前記式 (III) で表されるヒドラジド化合物としては、例えば、イソニコチン酸 (1-メチルエチリデン) ヒドラジド、イソニコチン酸 (1-メチルプロピリデン) ヒドラジド、イソニコチン酸 (1, 3-ジメチルプロピリデン) ヒドラジド、イソニコチン酸 (1-フェニルエチリデン) ヒドラジド等のイソニコチン酸ヒドラジドの誘導体の外、炭酸ジヒドラジドの誘導体、などが挙げられる。

これらの中でも、イソニコチン酸ヒドラジドの誘導体は、高い低発熱性を維持しながら、ムーニー粘度値を低減させることができる点で好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

前記式 (I) ~ (III) で表されるヒドラジド化合物は、1 種単独で使用してもよいし、2 種以上を併用してもよい。

なお、前記式 (I) ~ (III) で表されるヒドラジド化合物は、Pant, U.C.; Ramchandran, Reena; Joshi, B.C. Rev. Roum. Chim. (1979) 24(3), 471-82 の文献に記載された方法に基いて製造することができる。

## 【 0 0 4 1 】

前記ヒドラジド系化合物のゴム組成物における含有量としては、前記ゴム成分 100 重量部に対し、0.5 ~ 2 重量部が好ましい。

また、本発明においては、前記含有量として、前記数値範囲のいずれかの上限値若しくは下限値又は後述の実施例において採用したいずれかの含有量の値を下限とし、前記数値範囲のいずれかの上限値若しくは下限値又は後述の実施例において採用したいずれかの含有量の値を上限とする数値範囲も好ましい。

## 【 0 0 4 2 】

前記ヒドラジド系化合物の含有量が、0.5 重量部未満であると、添加効果が十分でなく、該ゴム組成物の耐テアー性が十分に確保できないことがあり、2 重量部を超えると、該ゴム組成物の低発熱性が低下することがある。

## 【 0 0 4 3 】

—その他の成分—

前記その他の成分としては、本発明の目的を害しない範囲内で適宜選択し、使用することができ、例えば、無機充填材、軟化剤、硫黄等の加硫剤、ジベンゾチ



アジルジスルフィド等の加硫促進剤、加硫助剤、N-シクロヘキシル-2-ベンゾチアジールスルフェンアミド、N-オキシジエチレン-ベンゾチアジールスルフェンアミド等の老化防止剤、酸化亜鉛、ステアリン酸、オゾン劣化防止剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、酸化防止剤、軟化剤、カップリング剤、発泡剤、発泡助剤等の添加剤などの他、通常ゴム業界で用いる各種配合剤などが挙げられる。これらは、市販品を好適に使用することができる。

【 0 0 4 4 】

(空気入りタイヤの製造)

空気入りタイヤは、その製造方法については特に制限はないが、例えば、以下のようにして製造することができる。即ち、まず、前記ゴム組成物を調製し、該ゴム組成物を、生空気入りタイヤケースのクラウン部に予め貼り付けられた未加硫のベース部の上に貼り付ける。そして、所定のモールドで所定温度、所定圧力の下で加硫成形すると、本発明の空気入りタイヤが製造される。

なお、前記ゴム組成物の調製の際には、前記ゴム成分と、前記カーボンブラックと、前記ヒドラジド系化合物と、必要に応じて適宜選択した前記その他の成分とを、適宜、混練り、熟入れ、押出等する。

【 0 0 4 5 】

前記混練りの条件としては、特に制限はなく、混練り装置への投入体積、ローターの回転速度、ラム圧等、混練り温度、混練り時間、混練り装置の種類等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。

前記混練り装置としては、例えば、通常ゴム組成物の混練りに用いるバンバリーミキサー、インターミックス、ニーダー、等が挙げられる。

【 0 0 4 6 】

前記熟入れの条件としては、特に制限はなく、熟入れ温度、熟入れ時間、熟入れ装置等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。

前記熟入れ装置としては、例えば、通常ゴム組成物の熟入れに用いるロール機等が挙げられる。

【 0 0 4 7 】

前記押出の条件としては、特に制限はなく、押出時間、押出速度、押出装置、

押出温度等の諸条件について目的に応じて適宜選択することができる。

前記押出装置としては、例えば、通常タイヤ用ゴム組成物の押出に用いる押出機等が挙げられる。前記押出温度は、適宜決定することができる。

【 0 0 4 8 】

前記押出の際、前記ゴム組成物の流動性をコントロールする目的で、アロマ系オイル、ナフテン系オイル、パラフィン系オイル、エステル系オイル等の可塑剤、液状ポリイソプレンゴム、液状ポリブタジエンゴム等の液状ポリマーなどの加工性改良剤を前記ゴム組成物に適宜添加することができる。この場合、該ゴム組成物の加硫前の粘度を低下させ、その流動性を高めることができ、極めて良好に押出を行うことができる。

【 0 0 4 9 】

前記加硫成形を行う装置、方式、条件等については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記加硫成形を行う装置としては、例えば、通常タイヤ用ゴム組成物の加硫に用いる金型による成形加硫機などが挙げられる。

前記加硫成形の温度としては、通常 1 0 0 ～ 1 9 0 ℃ 程度である。

【 0 0 5 0 】

本発明の空気入りタイヤは、いわゆる乗用車用のみならず、トラック・バス用等の各種の乗物にも好適に適用できる。

【 0 0 5 1 】

【実施例】

以下に、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これの実施例に何ら限定されるものではない。

【 0 0 5 2 】

(実施例 1 ～ 3 及び比較例 1 ～ 4 )

表 1 に示す組成の各ゴム組成物を用いて空気入りタイヤのトレッドを形成し、通常の空気入りタイヤ製造条件（加硫条件： 1 4 5 ℃ で 3 0 分）に従って各試験用の空気入りタイヤを製造した。なお、表 1 に示すカーボンプラックの詳細は、表 2 に示した。

## 【 0 0 5 3 】

前記空気入りタイヤは、乗用車用ラジアル空気入りタイヤであり、そのサイズは 1 8 5 / 7 0 R 1 3 であり、一対のビード部と、該一対のビード部にトロイド状をなして連なるカーカスと、該カーカスのクラウン部をたが締めするベルトと、トレッドとを順次配置したラジアル構造を有する。前記空気入りタイヤにおいて、カーカスのコードは、空気入りタイヤの周方向に対し 9 0 ° の角度で配置され、その打ち込み数は 5 0 本 / 5 c m である。

## 【 0 0 5 4 】

得られた各試験用の空気入りタイヤにおけるトレッドについて、下記の評価を行い、その結果を表 1 に示した。

## 【 0 0 5 5 】

## ＜耐摩耗性＞

ランボーン摩耗試験機を用い、摩耗損失量を測定し、下式により算出した。

耐摩耗指数 = { ( 比較例 1 のゴム組成物の試験片の容積損失量 ) / ( 供試験片の容量損失 ) } × 1 0 0

比較例 1 の空気入りタイヤのトレッドに用いたゴム組成物を 1 0 0 として指数表示した。即ち数値が大きい程、耐摩耗性が良好である。

## 【 0 0 5 6 】

## ＜低発熱性＞

長さ 2 0 m m 、幅 4 . 7 m m 及び厚み 2 m m のサンプルを用意し、該サンプルに対して、スペクトロメータを用いて加振周波数 5 0 H z で、2 % の繰り返し歪みを加えて 6 0 ° C の  $\tan \delta$  を測定した。表 2 における「低発熱性」の欄は、この「 $\tan \delta$ 」の測定値である。

比較例 1 の空気入りタイヤのトレッドに用いたゴム組成物を 1 0 0 として指数表示した。即ち数値が大きい程、低発熱性が良好である。

## 【 0 0 5 7 】

## ＜耐テアー性＞

熱老化後の伸びを、以下のようにして測定した。即ち、まず、空気入りタイヤのトレッドに用いたゴム組成物と同じものを、縦 1 0 m m × 横 1 0 0 m m × 高さ

1 0 m m の四角柱形状のサンプルとして、それぞれ用意した。そして、各サンプルについて、対向する 2 つの長方形の側面に平行に、かつ両側面から 5 m m の位置に切れ込み（各サンプルの長さ方向における中程まで）入れた。そして、各サンプルにおける、前記切れ込みが入れられ 2 つに分離した 2 つの端面をそれぞれ挟んで、前記切れ込み方向と直交する方向に、かつ互いに反対向きに、引っ張った。その際、前記切れ込み方向に亀裂が形成されていくが、該亀裂の単位長さ当たりのかかった力（即ち、亀裂進展に対する抗力）を耐テアー（t e a r）性とした。なお、前記亀裂進展に対する抗力は、ストログラフを用いて測定した。

比較例 1 の空気入りタイヤのトレッドに用いたゴム組成物を 1 0 0 として指数表示した。即ち数値が大きい程、耐テアー性が良好である。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
配合	70	70	70	70	70	70	70
概略	30	30	30	30	30	30	30
C/B 種類	A	B	C	D	E	E	C
C/B phr	50	48	50	50	54	52	48
ヒドラント系化合物	1.0	1.0	1.0	0.0	0.0	1.0	0.0
加硫促進剤	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
性能	118	119	106	100	89	92	109
低発熱性	105	101	101	100	111	107	98
耐摩耗性	111	109	107	100	81	102	90
耐テア一性	試作C/B +ヒドラント系 化合物	試作C/B +ヒドラント系 化合物	試作C/B +ヒドラント系 化合物	現行C/B	現行C/B	現行C/B +ヒドラント系 化合物	試作C/B
備考							

【0059】

【表 2】

	A	B	C	D	E
N <sub>2</sub> SA	119	114	146	148	146
DBP	157	143	166	126	140
ΔD50/Dst	1.025	1.16	1.39	0.808	0.78
IA	123	129	162	140	159
Dw/Dn	1.812	1.85	2.14	1.463	1.537
TINT	110	109	110	131	128
0.1*N <sub>2</sub> SA+93	105	104	108	108	108
N <sub>2</sub> SA/IA	0.97	0.88	0.90	1.06	0.92

## 【0060】

なお、表1において、配合概略の欄における数値は、「重量部」を意味し、「NR」は、天然ゴム（RSS#1）であり、「BR」は、ブタジエンゴム（ジェイエスアール社製、BR01）であり、「C/B」は、カーボンブラック（A～Eは試作品）であり、「phr」は、ゴム成分100重量部に対する重量部であり、「ヒドラジド系化合物」は、3-ヒドロキシー-N'-(1,3-ジメチルブチリデン)-2-ナフトエ酸ヒドラジドであり、「加硫促進剤」は、N'-シクロヘキシル-2-ベンゾジアゾチアジルスルフェンアミドである。

## 【0061】

また、表2において、「DBP」は、前記ジブチルフタレート（DBP）吸油量を表し、上述のようにして測定した。「Dw/Dn」は、前記凝集体の重量平均径（Dw）と数平均径（Dn）との比（Dw/Dn）を表し、「Dw」は、前記凝集体の重量平均径（Dw）を表し、「Dn」は、前記凝集体の数平均径（Dn）を表し、これらは、Disc Centrifuge Photosedimentmeter（DCP： Brook Haven社製、BI-DCP）を使用して求めた。「TINT」は、前記比着色力（Tint）を表し、JIS K6221-1982 A法に準拠した方法により測定した。「N<sub>2</sub>SA/IA」は、前記窒素吸着比表面積（N<sub>2</sub>SA）とヨウ素吸着比表面積（IA）との比（N<sub>2</sub>SA/IA）を表し、「N<sub>2</sub>SA」は、前記窒素吸着比表面積（N<sub>2</sub>SA

）を表し、上述のようにして測定し、「 $I A$ 」は、前記ヨウ素吸着比表面積（ $I A$ ）を表し、上述のようにして測定した。「 $\Delta D_{50} / D_{st}$ 」は、前記凝集体の半値幅（ $\Delta D_{50}$ ）と最頻値（ $D_{st}$ ）との比（ $\Delta D_{50} / D_{st}$ ）を表し、「 $D_{50}$ 」は、前記凝集体の半値幅（ $\Delta D_{50}$ ）を表し、上述のようにして測定し、「 $D_{st}$ 」は、前記凝集体の最頻値（ $D_{st}$ ）を表し、上述のようにして測定した。

#### 【0062】

表1の結果から、以下のことが明らかである。即ち、トレッドに用いるゴム組成物が、比較例1のように、前記DBP吸油量が $140\text{ ml} / 100\text{ g}$ 未満であるカーボンブラックを含有し、かつヒドラジド系化合物を含有しない場合には、耐摩耗性が十分でなく、低発熱性と耐テアー性が向上しない。また、比較例2のように、前記DBP吸油量が $140 \sim 200\text{ ml} / 100\text{ g}$ であっても、 $D_w / D_n$ が $1.80$ 未満であり、かつ比着色力（ $T_{int}$ ）が、 $T_{int} \geq 0.100 \times \text{窒素吸着比表面積} (N_2SA) + 93$ でないような現行のカーボンブラックを含有し、かつヒドラジド系化合物を含有しない場合には、低発熱性が低下し、耐テアー性も低下してしまう。比較例3のように、比較例2で使用した現行のカーボンブラックとヒドラジド系化合物とを含有しても、低発熱性を向上させることができない。更に、比較例4のように、本発明で規定するカーボンブラックを含有しても、ヒドラジド系化合物を含有しない場合には、耐テアー性が低下してしまう。

これに対し、本発明の実施例1～3の空気入りタイヤのトレッドの場合、耐摩耗性を損なうことなく、低発熱性と耐テアー性を向上させることができた。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

本発明によると、前記従来における諸問題を解決することができ、耐摩耗性を損なうことなく、低発熱性（低燃費性）と耐テアー性を向上させた空気入りタイヤを提供することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐摩耗性を損なうことなく、低発熱性（低燃費性）と耐テアー性とを向上させた空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 1対のビード部、該ビード部にトロイド状をなして連なるカーカス、該カーカスのクラウン部をたが締めするベルト及びトレッドを有してなり、該トレッドが、天然ゴム及びジエン系合成ゴムから選ばれた少なくとも1種からなるゴム成分と、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が140～200ml／100gであり、凝集体の重量平均径（Dw）と数平均径（Dn）との比（Dw／Dn）が1.80～2.40であり、かつ比着色力（Tint）が、 $Tint \geq 0.100 \times \text{窒素吸着比表面積} (N_2SA) + 93$ であるカーボンプラックと、ヒドラジド系化合物と、を含有するゴム組成物で形成されたことを特徴とする空気入りタイヤである。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号  
氏 名 株式会社ブリヂストン